

P21030.P03

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : Y. HARADA et al.

Appl No. : Not Yet Assigned

PCT Branch

I.A. Filed : December 4, 2000

PCT/JP00/08584

For :INTERNAL MEMBER FOR PLASMA-TREATING VESSEL AND METHOD OF
PRODUCING THE SAME

CLAIM OF PRIORITY

Commissioner of Patents and Trademarks

Washington, D.C. 20231

Sir:

Applicant hereby claims the right of priority granted pursuant to 35 U.S.C. 119 based upon Japanese Application No. 11-351546, filed December 10, 1999. The International Bureau already should have sent a certified copy of the Japanese application to the United States designated office. If the certified copy has not arrived, please contact the undersigned.

Respectfully submitted,
Y. HARADA et al.

Leslie J. Paperner Reg No
Bruce H. Bernstein 33,329
Reg. No. 29,027

August 3, 2001
GREENBLUM & BERNSTEIN, P.L.C.
1941 Roland Clarke Place
Reston, VA 20191
(703) 716-1191

THIS PAGE BLANK (USPTO)

特許協力条約に基づく国際出願願書

GH1233-PCT

原本(出願用) - 印刷日時 2000年12月01日 (01.12.2000) 金曜日 13時34分06秒

0	受理官庁記入欄	
0-1	国際出願番号.	
0-2	国際出願日	
0-3	(受付印)	
0-4	様式-PCT/RO/101 この特許協力条約に基づく国際出願願書は、 右記によって作成された。	PCT-EASY Version 2.91 (updated 10.10.2000)
0-5	申立て 出願人は、この国際出願が特許協力条約に従って処理されることを請求する。	
0-6	出願人によって指定された受理官庁	日本国特許庁 (RO/JP)
0-7	出願人又は代理人の書類記号	GH1233-PCT
I	発明の名称	プラズマ処理容器内部材およびその製造方法
II	出願人	
II-1	この欄に記載した者は	出願人である (applicant only)
II-2	右の指定国についての出願人である。	米国を除くすべての指定国 (all designated States except US)
II-4ja	名称	トーカロ株式会社
II-4en	Name	TOCALO CO., LTD.
II-5ja	あて名:	658-0013 日本国 兵庫県 神戸市 東灘区深江北町4丁目13番4号
II-5en	Address:	13-4, Fukae-kitamachi 4-chome, Higashinada-ku, Kobe-shi, Hyogo 658-0013 Japan
II-6	国籍(国名)	日本国 JP
II-7	住所(国名)	日本国 JP
II-8	電話番号	078-411-5561
II-9	ファクシミリ番号	078-452-8178
III-1	その他の出願人又は発明者	
III-1-1	この欄に記載した者は	出願人である (applicant only)
III-1-2	右の指定国についての出願人である。	米国を除くすべての指定国 (all designated States except US)
III-1-4ja	名称	東京エレクトロン株式会社
III-1-4en	Name	TOKYO ELECTRON CO., LTD.
III-1-5ja	あて名:	107-0052 日本国 東京都 港区 赤坂5丁目3番6号
III-1-5en	Address:	3-6, Akasaka 5-chome, Minato-ku, Tokyo 107-0052 Japan
III-1-6	国籍(国名)	日本国 JP
III-1-7	住所(国名)	日本国 JP

THIS PAGE BLANK (USPTO)

特許協力条約に基づく国際出願願書

GH1233-PCT

原本(出願用) - 印刷日時 2000年12月01日 (01.12.2000) 金曜日 13時34分06秒

III-2	その他の出願人又は発明者	出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only)
III-2-1	この欄に記載した者は	
III-2-2	右の指定国についての出願人である。	
III-2-4ja	氏名(姓名)	
III-2-4en	Name (LAST, First)	
III-2-5ja	あて名:	
III-2-5en	Address:	
III-2-6	国籍(国名)	
III-2-7	住所(国名)	
III-3	その他の出願人又は発明者	
III-3-1	この欄に記載した者は	
III-3-2	右の指定国についての出願人である。	
III-3-4ja	氏名(姓名)	
III-3-4en	Name (LAST, First)	
III-3-5ja	あて名:	
III-3-5en	Address:	
III-3-6	国籍(国名)	
III-3-7	住所(国名)	
III-4	その他の出願人又は発明者	出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only)
III-4-1	この欄に記載した者は	
III-4-2	右の指定国についての出願人である。	
III-4-4ja	氏名(姓名)	
III-4-4en	Name (LAST, First)	
III-4-5ja	あて名:	
III-4-5en	Address:	
III-4-6	国籍(国名)	
III-4-7	住所(国名)	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

III-5 III-5-1 III-5-2 III-5-4ja III-5-4en III-5-5ja III-5-5en III-5-6 III-5-7	その他の出願人又は発明者 この欄に記載した者は 右の指定国についての出願人である。 氏名(姓名) Name (LAST, First) あて名: Address: 国籍(国名) 住所(国名)	出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only) 長山 将之 NAGAYAMA, Nobuyuki 407-0003 日本国 山梨県 韮崎市 藤井町北下条2381番地の1 東京エレクトロン山梨株式会社内 c/o TOKYO ELECTRON YAMANASHI CO., LTD. 2381-1, Kitagejo, Fujiicho Nirasaki-shi, Yamanashi 407-0003 Japan 日本国 JP 日本国 JP
III-6 III-6-1 III-6-2 III-6-4ja III-6-4en III-6-5ja III-6-5en III-6-6 III-6-7	その他の出願人又は発明者 この欄に記載した者は 右の指定国についての出願人である。 氏名(姓名) Name (LAST, First) あて名: Address: 国籍(国名) 住所(国名)	出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only) 三橋 康至 MITSUHASHI, Kouji 407-0003 日本国 山梨県 韮崎市 藤井町北下条2381番地の1 東京エレクトロン山梨株式会社内 c/o TOKYO ELECTRON YAMANASHI CO., LTD. 2381-1, Kitagejo, Fujiicho, Nirasaki-shi, Yamanashi 407-0003 Japan 日本国 JP 日本国 JP
IV-1 IV-1-1ja IV-1-1en IV-1-2ja IV-1-2en IV-1-3 IV-1-4 IV-1-5	代理人又は共通の代表者、通知 のあて名 下記の者は国際機関において右 記のごとく出願人のために行動 する。 氏名(姓名) Name (LAST, First) あて名: Address: 電話番号 ファクシミリ番号 電子メール	代理人 (agent) 小川 順三 OGAWA, Junzo 104-0061 日本国 東京都 中央区 銀座2丁目8番9号 木挽館銀座ビル Kobikikan Ginza Bldg. 8-9, Ginza 2-chome Chuo-ku, Tokyo 104-0061 Japan 03-3561-2211 03-3561-1546 ogawapat@jade.dti.ne.jp
IV-2 IV-2-1ja IV-2-1en	その他の代理人 氏名 Name(s)	筆頭代理人と同じあて名を有する代理人 (additional agent(s) with same address as first named agent) 中村 盛夫 NAKAMURA, Morio

THIS PAGE BLANK (USPTO)

特許協力条約に基づく国際出願願書

GH1233-PCT

原本（出願用） - 印刷日時 2000年12月01日 (01.12.2000) 金曜日 13時34分06秒

V	国の指定		
V-1	広域特許 (他の種類の保護又は取扱いを 求める場合には括弧内に記載す る。)	EP: AT BE CH&LI CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE TR 及びヨーロッパ特許条約と特許協力条約の締約国で ある他の国	
V-2	国内特許 (他の種類の保護又は取扱いを 求める場合には括弧内に記載す る。)	KR US	
V-5	指定の確認の宣言 出願人は、上記の指定に加えて 、規則4.9(b)の規定に基づき、 特許協力条約のもとで認められ る他の全ての国の指定を行う。 ただし、V-6欄に示した国の指 定を除く。出願人は、これらの 追加される指定が確認を条件と していること、並びに優先日か ら15月が経過する前にその確認 がなされない指定は、この期間 の経過時に、出願人によって取 り下げられたものとみなされる ことを宣言する。		
V-6	指定の確認から除かれる国	なし (NONE)	
VI-1	先の国内出願に基づく優先権主 張		
VI-1-1	先の出願日	1999年12月10日 (10.12.1999)	
VI-1-2	先の出願番号	特願平11-351546	
VI-1-3	国名	日本国 JP	
VI-2	優先権証明書送付の請求 上記の先の出願のうち、右記の 番号のものについては、出願書 類の認証謄本を作成し国際事務 局へ送付することを、受理官庁 に対して請求している。	VI-1	
VII-1	特定された国際調査機関(ISA)	日本国特許庁 (ISA/JP)	
VIII	照合欄	用紙の枚数	添付された電子データ
VIII-1	願書	5	-
VIII-2	明細書	12	-
VIII-3	請求の範囲	2	-
VIII-4	要約	1	abstract(gh1233-pct).txt
VIII-5	図面	0	-
VIII-7	合計	20	
VIII-8	添付書類	添付	添付された電子データ
VIII-8	手数料計算用紙	✓	-
VIII-9	別個の記名押印された委任状	✓	-
VIII-16	PCT-EASYディスク	-	フレキシブルディスク
VIII-17	その他	納付する手数料に相当す る特許印紙を貼付した書 面	-
VIII-17	その他	国際事務局の口座への振 り込みを証明する書面	-
VIII-18	要約書とともに提示する図の番 号		
VIII-19	国際出願の使用言語名:	日本語 (Japanese)	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

特許協力条約に基づく国際出願願書

GH1233-PCT

原本（出願用） - 印刷日時 2000年12月01日（01.12.2000）金曜日 13時34分06秒

IX-1	提出者の記名押印	
IX-1-1	氏名(姓名)	小川 順三
IX-2	提出者の記名押印	
IX-2-1	氏名(姓名)	中村 盛夫

受理官庁記入欄

10-1	国際出願として提出された書類 の実際の受理の日	
10-2	図面：	
10-2-1	受理された	
10-2-2	不足図面がある	
10-3	国際出願として提出された書類 を補完する書類又は図面であつ てその後期間内に提出されたも のの実際の受理の日（訂正日）	
10-4	特許協力条約第11条(2)に基づ く必要な補完の期間内の受理の 日	
10-5	出願人により特定された国際調 査機関	ISA/JP
10-6	調査手数料未払いにつき、国際 調査機関に調査用写しを送付し ていない	

国際事務局記入欄

II-1	記録原本の受理の日	
------	-----------	--

THIS PAGE BLANK (33710)

明 細 書

プラズマ処理容器内部材およびその製造方法

5 技術分野

本発明は、耐プラズマエロージョン性に優れるプラズマ処理容器内部材とその製造方法に関するものである。

- とくに本発明は、ハロゲン元素を含む処理ガスを用いるプラズマ雰囲気でのプラズマ処理に際して使用される部材、例えば、デポシールド、バッフルプレート、フォーカスリング、インシュレータリング、シールドリング、ベローズカバー、電極などの部材に適用できる技術である。

なお、本発明は、半導体製造装置の他、液晶デバイス製造装置の分野などにおけるプラズマ処理容器内部品に対して適用が可能である。

15 背景技術

一般に、半導体や液晶デバイスなどの製造プロセスでは、各種の処理において、 BF_3 や NF_3 のようなふっ化物、 BCl_3 や SnCl_4 などの塩化物、 HBr の如き臭化物などが処理ガスとして使用されるため、処理容器内の部材が著しく腐食損耗するという問題点があった。

- 例えば、半導体製造装置のプラズマ処理容器内に使われる材料としては、 Al や Al 合金などの金属材料、金属材料表面に被覆される Al の陽極酸化膜、ボロンカーバイドなどの溶射皮膜、 Al_2O_3 や Si_3N_4 などの焼結体皮膜、あるいはふっ素樹脂やエポキシ樹脂などの高分子皮膜が知られている。これらの材料は、腐食性の強いハロゲンイオンに接すると、化学的損傷を受けたり、 SiO_2 、 Si_3N_4 などの微粒子、およびプラズマによって励起されたイオンによって、エロージョン損傷を受けることが知られている。

とくに、ハロゲン化合物を用いるプロセスでは、反応のより一層の活性化を

図るため、しばしばプラズマが用いられる。しかし、このようなプラズマ使用環境下では、ハロゲン化合物は解離して非常に腐食性の強い原子状のF、Cl、Br、Iなどを発生する。この場合において、もし、その環境中に SiO_2 や Si_3N_4 、Si、Wなどの微粉末状固形物が存在すると、プラズマ処理容器内に用いられている部材は、化学的腐食とともに、前記微粒子によるエロージョン損傷の両方の作用を強く受けることになる。

しかも、プラズマが励起された環境は、Ar ガスのように腐食性のない気体でもイオン化し、これが固体面に強く衝突する現象（イオンボンバードメント）が発生するので、上記容器内に配設されている各種部材は、より一層強い損傷を受けることになる。

従来、こうした化学的腐食やエロージョン損傷を受ける場合に適用される技術としては、 Al_2O_3 薄膜の皮膜を形成する方法などがあった。しかし、これらの技術は、次のような問題点があった。

(1) Al および Al 合金を陽極酸化処理して耐食性を付与した Al_2O_3 膜（アルマイト）を被覆した材料については、ハロゲンガスを含む雰囲気中でプラズマエロージョンを受けると寿命が短いという問題がある。また、Al を含む皮膜なので、 AlF_3 のパーティクルが発生し、製造する半導体の製品不良を招くおそれがある。

(2) 部材表面に、PVD法やCVD法によって、Sc、Y、La、Ce、Yb、Eu、Dyなどの周期律表第3a族元素の酸化物、炭化物、窒化物、ふっ化物などの緻密な皮膜を形成したり、 Y_2O_3 の単結晶を適用する技術がある（特開平10-4083号公報）。しかし、この技術は、成膜速度が遅く生産性に劣るほか、複数の皮膜部材を同時に形成（複合皮膜）できないという問題がある。

そこで、本発明の目的は、ハロゲンガスが含まれるような環境下での、化学的腐食による損傷と、プラズマエロージョンによる損傷とに、対する抵抗力の大きい、プラズマ処理容器等の表面処理部材と、その有利な製造方法とを提案することにある。

発明の開示

本発明は、従来技術が抱えている上述した問題ならびに欠点を、以下に要約して述べる解決手段の採用によって克服したものである。すなわち、本発明の構成を整理すると、次の通りである。

- 5 (1) 基材の表面に、溶射法によって気孔率 0.2~10%、厚さ 50~2000 μ m の Y_2O_3 溶射皮膜のみからなる層を形成してなる被覆部材であること。

- (2) 腐食性が強い環境の場合、例えば、ハロゲン化合物を含む雰囲気中におけるプラズマ発生条件下で、基材の表面に、アンダーコートとして、好ましくは溶射法により、 Y_2O_3 溶射皮膜との密着性に優れた、Ni およびその合金、
10 W およびその合金、Mo およびその合金、Ti およびその合金の中から選ばれる 1 種以上の金属・合金の皮膜を、50~500 μ m の厚さに被覆し、そしてそのアンダーコートの上に、 Y_2O_3 溶射皮膜を 50~2000 μ m 厚さに施工して複合層を形成してなる被覆部材であること。

- (3) 腐食性がより強い環境の場合、基材の表面に、前記金属皮膜（好ましくは溶射皮膜）をアンダーコートとして施工した後、そのアンダーコートの上に、中間層として Al_2O_3 の皮膜（好ましくは溶射皮膜）を形成し、さらにその中間層の上に、トップコートとして溶射によって前記 Y_2O_3 溶射皮膜を形成してなる多層状複合層を形成した被覆部材であること。
15

- (4) また、腐食性がより強い環境の場合、基材の表面に、金属皮膜（好ましくは溶射皮膜）をアンダーコートとして施工した後、そのアンダーコートの上に、中間層として Al_2O_3 と Y_2O_3 の混合物の皮膜（好ましくは溶射皮膜）を形成し、さらにその中間層の上に、トップコートとして溶射法によって Y_2O_3 溶射皮膜を形成した多層状複合層を形成してなる被覆部材であること。
20

- (5) なお、上記の方法において、基材の表面に、直接またはアンダーコートや中間層を施工した上に間接的に形成する Y_2O_3 溶射皮膜は、純度 95% 以上の Y_2O_3 粉末を使用し、この粉末を大気中でプラズマ溶射するか、実質的に酸素を含まない Ar ガスの減圧雰囲気下でプラズマ溶射するか、あるいは高速
25

フレイム溶射法や爆発溶射法などから選ばれた溶射方法を適用して得られる溶射皮膜を被覆した部材であること。

なかでも、Ar ガス減圧プラズマ溶射による方法が、耐食性の改善にも有効である。

5

発明を実施するための最良の形態

発明者らの研究によると、従来技術が抱えている上述した問題について、その解決のために研究した結果、プラズマ処理容器内部材の損傷は、ハロゲンガスによる化学的腐食による損傷と、プラズマエロージョンによる損傷とであることを突き止めた。そして、前記部材がプラズマによって励起されたハロゲンを含む雰囲気中で使用される場合には、とくに耐プラズマエロージョン性を起因とする損傷を防ぐことこそが重要であり、そうすれば化学的腐食防止に対しても有効に作用するとの知見を得た。

そこで、本発明では主として、耐プラズマエロージョン性に対して有効な皮膜の形成について研究した。その結果として、上掲の本発明にかかる部材を開発した。

すなわち、その課題解決の手段として採用した本発明は、基本的には、金属、セラミックス、炭素材料などの基材表面に、溶射法によって、 Y_2O_3 のみからなる溶射皮膜を形成したものである。そして、こうした部材が使用される環境の腐食性が強い場合には、前記 Y_2O_3 溶射皮膜の下に、耐ハロゲンガス腐食性の強い特性を示す金属のアンダーコートを設けると共に、さらには Al_2O_3 や Y_2O_3 の中間層をも設けて複合化させたものを開発した。

以下、本発明にかかる部材の構成について詳しく説明する。

(1) 基材について

上記溶射皮膜の施工対象となる基材としては、ステンレス鋼を含む各種の鋼、アルミニウムおよびアルミニウム合金、タングステンおよびタングステン合金、チタンおよびチタン合金、モリブデンおよびモリブデン合金および炭素ならび

に酸化物系、非酸化物系セラミックス焼結体、あるいは炭素質材料などが好適である。

- 5 なお、銅および銅合金は、プラズマエロージョンやハロゲン化合物による腐食作用によって放出され、環境汚染の原因となるので好ましくない。従って、もし装置の構成上、銅および銅合金の使用が必要な場合は、電気めっき、化学めっき、蒸着などの手段でCr、Niなどで被覆しておく必要がある。

(2) 皮膜構成について

- 10 上記基材表面への皮膜の形成は、基材をプラスト処理した後、 Y_2O_3 を直接に溶射して成膜するか、または、基材表面にまずアンダーコート層として、耐ハロゲンガス腐食性の強い金属材料からなる皮膜を、PVD処理、CVD処理もしくは溶射処理して形成し、そのアンダーコートの上に Y_2O_3 粉末をトップコートとして溶射して複合層としたものが好ましい。この場合において、前記金属アンダーコート（溶射皮膜等）は、膜厚は50～500 μm の範囲内とする。アンダーコート層が50 μm より薄いとアンダーコートとしての作用効果が弱く、一方、500 μm を超える厚さでは効果が飽和するので肥厚化の意味がなく、得策でないからである。

かかるアンダーコート用金属材料としては、ニッケルおよびニッケル合金、タングステンおよびタングステン合金、モリブデンおよびモリブデン合金、チタンおよびチタン合金などが好適である。

- 20 一方、トップコートとなる Y_2O_3 溶射皮膜は、基材表面に直接施工したものであれ、また、前記アンダーコートの上に溶射して複合層にしたものであれ、さらには中間層として Al_2O_3 や $Al_2O_3+Y_2O_3$ 皮膜を設けた場合であれ、いずれにしても50～2000 μm の厚さに施工することが好ましい。その理由は、50 μm より薄い層ではプラズマエロージョンによる損傷の防止に対して効果が乏しく、一方、2000 μm より厚くしても効果が飽和して経済的でないからである。

25 なお、トップコートの Y_2O_3 溶射皮膜の気孔率は、0.5～10%の範囲がよい。0.5%以下の皮膜は溶射法では製造が困難であり、また、10%以上の気孔率

の皮膜では耐食性、耐プラズマエロージョン性に劣るからである。

(3) 部材最表面層の Y_2O_3 溶射皮膜について

本発明の最も特徴とする構成は、基材の最表面層の構成として、ハロゲンガスを含む雰囲気中で耐プラズマエロージョン性を示す材料として Y_2O_3 を採用し、これを溶射層として被覆形成するところにある。即ち、本発明者らの研究によると、 Y_2O_3 は、比重が 4.84、融点が $2410^{\circ}C$ で、酸素との化学的結合力が強い
5 ため、ハロゲンガスを含む雰囲気中でプラズマエロージョン作用をうけても、安定した状態を維持することがわかった。ただし、この Y_2O_3 については、純度が 95% 以上のものを用いることが必要であり、Fe、Mg、Cr、Al、Ni、Si などの不純物が酸化物として含まれていると、耐エロージョン性が低下するので
10 好ましくない。98% 以上の純度のものがより好ましい。

なお、この Y_2O_3 溶射皮膜の直下に形成させる中間層の Al_2O_3 は、化学的に安定であるうえ、大気プラズマ溶射や減圧プラズマ溶射環境下においても変化が少なく、 Y_2O_3 の耐プラズマエロージョン性を補償する作用を担うものである。

15 (4) 被覆方法

a. 溶射皮膜の形成

本発明においては、少なくとも最表面層トップコートの Y_2O_3 皮膜は溶射皮膜とする。そして、好ましくはこのトップコート溶射皮膜下にはこの皮膜をさらに強化する意味で、全体の皮膜構成を次のような多層構造にすることが好ましい。
20 い。

即ち、基材の表面に、金属溶射皮膜のアンダーコートを施工した後、その上に Al_2O_3 溶射皮膜もしくは傾斜配合にかかる Al_2O_3 と Y_2O_3 との混合物溶射皮膜を中間層として施工し、さらに、その上にトップコートとして、 Y_2O_3 溶射皮膜を形成するのである。

25 このような皮膜構成が好ましい理由は、金属溶射皮膜に比較して耐食性、耐プラズマエロージョン性に優れる Al_2O_3 を中間層として形成することで、溶射皮膜を多層構造化し、皮膜の貫通気孔を少なくして耐食性、耐エロージョン性

を向上させることができるからである。しかも、中間層としての Al_2O_3 は、アンダーコートおよびトップコートの両方とも良好な密着性を発揮する。この意味において、中間層は、 Al_2O_3 と Y_2O_3 との混合物の層とすることがより好ましく、この場合、アンダーコート側の Al_2O_3 濃度を高くする一方、トップコート側では Y_2O_3 濃度が高くなるような傾斜配合にかかる混合層とすることが好ましい。このような中間層の形成は、溶射法を採用すると容易に施工することができるので、中間層が溶射皮膜として形成されることは好ましい実施形態といえる。なお、中間層の厚さは、トップコートの Y_2O_3 溶射皮膜と同一の範囲が好適である。

- 10 本発明において、金属や Al_2O_3 、 Y_2O_3 の溶射皮膜を形成するには、大気プラズマ溶射法または、実質的に酸素を含まない雰囲気中でのプラズマ溶射法が好適であるが、高速フレイム溶射や爆発溶射法による施工も可能である。

b. CVD法およびPVD法によるアンダーコート、中間層の形成

- 15 CVD法では、所要の金属ハロゲン化合物の蒸気を、水素などによって還元析出させ、その後酸素または酸素化合物によって酸化させるが、大気中で加熱することによって、酸化物皮膜に変化させることによって成膜する。

一方、PVD法では、焼結体または粉末を原料とし、これに電子ビームを照射して揮散させ、これを基材表面に析出させることによって成膜する。

- 20 一般に、CVD法、PVD法による皮膜の形成は、薄膜（例えば $50\text{ }\mu\text{m}$ 前後）の施工に適している。

（5）本発明にかかる部材の使用環境について

本発明にかかる部材表面に被覆した Y_2O_3 溶射皮膜は、ハロゲン化合物を含む雰囲気下において発生するプラズマ環境下で使用する場合に特に有用である。

- 25 もちろん、ハロゲン元素またはハロゲン化合物を含まない N_2 、 H_2 などの雰囲気下におけるプラズマエロージョン作用に対しても本発明は有効であり、この場合は、とくにハロゲン元素、化合物を含む雰囲気と比較して、エロージョン損傷が緩やかであるので、本発明にかかる皮膜被覆部材は長期間にわたって

安定した性能を発揮する。

実施例

実施例 1

この実施例では、アルミニウム製試験片（寸法：幅 50mm×長 50mm×厚 5
5 mm）の片面をブラスト処理によって粗面化した後、 Y_2O_3 溶射材料を用いて大気
プラズマ溶射法と、Ar ガスで雰囲気圧力を 50～200hPa に制御した減圧プラ
ズマ溶射法によって、それぞれ膜厚 300 μ m の Y_2O_3 溶射皮膜を形成した。

また、アルミニウム製試験片の片面に、大気プラズマ溶射法によって、Ni-
20%Al 合金のアンダーコートをし、膜厚 100 μ m 厚に施工したあと、前記 Y_2O_3
10 をトップコートとして 300 μ m 厚に被覆したものを作製した。

その後、これらの試験片表面に形成されている Y_2O_3 溶射皮膜の気孔率、密
着強さ、および熱衝撃試験（500℃に維持されている電気炉中で 20 分間加熱
した後、炉外にて空冷の操作を 1 サイクルとして 10 サイクル繰り返す試験）
を行った。なお、比較例として、 Al_2O_3 の溶射皮膜についても同じ条件、同じ
15 工程で施工したものを供試した。

表 1 は、このときの試験結果をまとめたものである。

本発明に適合する皮膜は、試験片の表面に Y_2O_3 皮膜を直接被覆したもの
（No. 1、3）をはじめ、アンダーコートを施した上に Y_2O_3 皮膜を形成したも
の（No. 2、4）を含む全ての皮膜が良好な密着性と耐熱衝撃性を示し、 Al_2O_3
20 皮膜に比較しても全く遜色がない。とくに、減圧プラズマ溶射法で形成された
 Y_2O_3 皮膜は、大気溶射法の皮膜に比較して気孔率が少ないので、良好な耐食性
も期待できる。

表 1

No.	溶射法	皮膜の構成		気孔率 (%)	密着強さ (MPa)	熱衝撃試験 外観目視	備 考
		アンダーコート	トップコート				
1	大気 プラズマ	なし	Y_2O_3	5 ~ 9	35 ~ 38	剥離なし	実施例
2		Ni-20Al	Y_2O_3	6 ~ 8	38 ~ 41	剥離なし	
3	減圧 プラズマ	なし	Y_2O_3	0.2 ~ 3	40 ~ 41	剥離なし	
4		Ni-20Al	Y_2O_3	0.3 ~ 4	40 ~ 44	剥離なし	
5	大気 プラズマ	なし	Al_2O_3	8 ~ 12	38 ~ 42	剥離なし	比較例
6		Ni-20Al	Al_2O_3	9 ~ 12	35 ~ 44	剥離なし	
7	減圧 プラズマ	なし	Al_2O_3	0.5 ~ 5	38 ~ 44	剥離なし	
8		Ni-20Al	Al_2O_3	0.6 ~ 7	39 ~ 43	剥離なし	

(備考)

(1) 皮膜厚さ: アンダーコート 100 μ m、トップコート 300 μ m

(2) 密着強さは JIS H8666 セラミック溶射皮膜試験方法規定の密着強さ試験法による。

5 (3) 熱衝撃試験: 500°C×20min →室温(空冷) 繰り返し10回後の外観観察

実施例 2

この実施例では、50mm×100mm×5mm 厚のアルミニウム製基材を用いて、表2に示すような表面処理を施した後、それぞれの基材から寸法20mm×20mm×5mm の試験片を切り出し、さらに表面処理面が10mm×10mm の範囲が露出するように他の部分をマスクし、下記条件にて20時間照射して、プラズマエロージョンによる損傷量を減肉厚さとして求めた。

(1) ガス雰囲気と流量条件

CF₄、Ar、O₂ の混合ガスを下記条件の雰囲気とした。15 CF₄/Ar/O₂=100/1000/10(1分間当たりの流量cm³)

(2) プラズマ照射出力

高周波電力 : 1300W

圧力 : 133.3Pa

その試験結果を表2に示した。この表2に示す結果から明らかなように、比較例(現行技術)による陽極酸化皮膜(No.8)をはじめ、B₄C 溶射皮膜(No.10)は、いずれもプラズマエロージョンによる損傷量が大きく、実用的でな

いことがうかがえる。ただ、比較例においても Al_2O_3 溶射皮膜 (No. 9) は比較的良好な耐プラズマエロージョン性を示した。

これに対し、本発明の Y_2O_3 溶射皮膜は、極めて優れた耐プラズマエロージョン性を発揮し、ハロゲン化合物を含む雰囲気下においても良好な性能を維持することが認められた。

表 2

No.	溶射法	表面処理法	アンダーコートの有無	エロージョン損失深さ (μm)	備考
1	Y_2O_3 (99.9 %)	溶 射	有	6.2	実施例
2			無	6.1	
3	Y_2O_3 (99.8 %)	溶 射	有	7.6	
4			無	7.2	
5	Y_2O_3 (99.5 %)	溶 射	有	6.5	
6			無	6.3	
7	Y_2O_3 (99.9 %)	PVD	無	6.6	比較例
8	Al_2O_3	陽極酸化	無	39.5	
9	Al_2O_3	溶 射	有	8.1	
10	B_4C	溶 射	有	28.0	
11	石英	—	無	39.0	

(備考)

- 10 (1) 溶射は大気プラズマ溶射法を用い、アンダーコートの膜厚 $80\mu\text{m}$ Y_2O_3 , Al_2O_3 などのトップコートの膜厚は $200\mu\text{m}$ に成膜
 (2) アンダーコートの材質は 80%Ni-20%Al
 (3) 陽極酸化は JIS H8601 規定の AA25 に準じて成膜させたものである。

実施例 3

- 15 この実施例では、幅 50mm × 長さ 100mm × 厚 5mm のアルミニウム製基材上に、アンダーコートとして 80%Ni-20%Al を $80\mu\text{m}$ 、中間層として Al_2O_3 、または Al_2O_3 50vol%/ Y_2O_3 50vol%の混合物を $100\mu\text{m}$ 、その上に Y_2O_3 を $200\mu\text{m}$ 厚に、それぞれ大気プラズマ溶射法によって成膜した後、実施例 2 の条件でプラズマエロージョン試験を実施した。

その結果、本発明の溶射皮膜は、最表層部（トップコート）に Y_2O_3 溶射皮膜を形成している限り、中間層として Al_2O_3 、 Al_2O_3/Y_2O_3 混合物層を配設しても、耐プラズマエロージョン性には影響を受けず、20時間の照射で $6.1 \sim 7.5 \mu m$ の消失が認められたに過ぎず、多層構造皮膜でも十分な性能を発揮することが認められた。

実施例 4

この実施例では、現行のアルミニウム製基材を陽極酸化（アルマイト処理）した試験片と、基材上にアンダーコートとして 80%Ni-20%Al の合金皮膜を $100 \mu m$ 厚に被覆し、その上にトップコートとして Y_2O_3 皮膜を $250 \mu m$ 、それぞれプラズマ溶射法によって形成した試験片を用いて、下記の条件でプラズマエッチングを行い、エッチングによって削られて飛散するパーティクル（粒子）の数は同じチャンバー内に静置した直径 8 インチのシリコンウエハーの表面に付着する粒子数によって比較した。なお、付着する粒子数は表面検査装置によって調査し、概ね粒径 $0.2 \mu m$ 以上の粒子を対象に行った。

15 (1) ガス雰囲気と流量条件

CHF_3 、 O_2 、Ar をそれぞれ下記のような混合比で流通した。

$CHF_3/O_2/Ar = 80/100/160$ （1 分間当たりの流量 cm^3 ）

(2) プラズマ照射出力

高周波電力 : 1300W

20 圧力 : 4 Pa

温度 : 60°C

この実験の結果、陽極酸化（アルマイト膜）した試験片では、プラズマ照射 17.5 時間後、一般的なチャンバー内のパーティクル管理値の 30 個を超え 25 時間後では 150 個以上となった。このパーティクルの組成は、Al、F からなるものであった。

これに対し、本発明に適合する Y_2O_3 溶射皮膜では、7.0 時間照射後になって、やっと管理限界値を超える程度にとどまり、優れた耐プラズマエロージョ

ン性を示した。

産業上の利用可能性

- 以上説明したように本発明によれば、金属質、または非金属質基材の上に、 Y_2O_3 溶射皮膜を直接形成するか、金属質のアンダーコートを施工した上に、
- 5 Y_2O_3 溶射皮膜を形成した部材では、ハロゲン化合物を含むガス雰囲気下におけるプラズマエロージョン作用を受ける環境下で使用した場合に、優れた抵抗性を示す。このため、長時間にわたってプラズマエッチング作業を続けても、チャンバー内はパーティクルによる汚染が少なく、高品質製品を効率よく生産することが可能となる。また、チャンバー内のパーティクルによる汚染速度が遅くなるため、清浄化作業の間隔が長くなり、生産性の向上が期待でき、半導体
- 10 製造装置や液晶デバイスなどの分野における、プラズマ処理容器内部材として極めて有効である。

請 求 の 範 囲

1. 基材の表面が Y_2O_3 溶射皮膜によって被覆されていることを特徴とする、プラズマ処理容器内部材。
- 5 2. 基材の表面に、アンダーコートとして形成された金属皮膜を有し、そのアンダーコートの上には、トップコートとして形成された Y_2O_3 溶射皮膜を有する、プラズマ処理容器内部材。
3. 基材表面に、アンダーコートとして形成された金属皮膜を有し、そのアンダーコートの上には中間層を有し、その中間層の上にはトップコートとして形成された Y_2O_3 溶射皮膜を有することを特徴とする、プラズマ処理容器内部材。
- 10 4. アンダーコートの金属皮膜は、Ni およびその合金、W およびその合金、Mo およびその合金、Ti およびその合金から選ばれたいずれか 1 種以上の金属、合金を用いて 50～500 μm 厚に形成された皮膜であることを特徴とする、請求の範囲 1、2 または 3 に記載のプラズマ処理容器内部材。
- 15 5. 中間層は、 Al_2O_3 もしくは Al_2O_3 と Y_2O_3 との混合物の層にて形成されていることを特徴とする、請求の範囲 1、2 または 3 に記載のプラズマ処理容器内部材。
6. 中間層は、アンダーコート側では Al_2O_3 の濃度が高く、一方トップコート側では Y_2O_3 の濃度が高い傾斜濃度をもつ層にて形成されていることを特徴とする、請求の範囲 5 に記載のプラズマ処理容器内部材。
- 20 7. Y_2O_3 溶射皮膜は、気孔率が 0.5～10%、膜厚 50～2000 μm の皮膜であることを特徴とする、請求の範囲 1、2 または 3 に記載のプラズマ処理容器内部材。
8. 基材の表面に、 Y_2O_3 を溶射法にて被覆して、 Y_2O_3 溶射皮膜を形成することを特徴とする、プラズマ処理容器内部材の製造方法。
- 25 9. 基材の表面に、CVD 法、PVD 法あるいは溶射法のいずれか 1 種以上の表面処理法を適用し、アンダーコートとして、Ni、W、Mo もしくは Ti およ

びそれらの合金からなる金属の層を被覆し、その上アンダーコートの上にトップコートとして、 Y_2O_3 を被覆することにより複合層とすることを特徴とする、プラズマ処理容器内部材の製造方法。

10. 基材の表面に、CVD法、PVD法あるいは溶射法のいずれか1種以上の表面処理法を適用し、Ni、W、Mo もしくは Ti およびその合金からなる金属を被覆してアンダーコートを形成し、次いでそのアンダーコートの上に、 Al_2O_3 もしくは Al_2O_3 と Y_2O_3 との混合物を被覆して中間層を形成し、その後その中間層の上に、 Y_2O_3 を被覆してトップコートを形成して複合層とすることを特徴とする、プラズマ処理容器内部材の製造方法。